



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 069**

51 Int. Cl.:  
**C10G 27/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04781388 .6**

96 Fecha de presentación : **17.08.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1668095**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.06.2006**

54 Título: **Tratamiento de fracciones de petróleo crudo, combustibles fósiles y productos asociados.**

30 Prioridad: **20.08.2003 US 644255**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.07.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.07.2009**

73 Titular/es: **Mark Cullen**  
**5605 Brookmeadow Lane**  
**Reno, Nevada 89511, US**

72 Inventor/es: **Cullen, Mark**

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 323 069 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Tratamiento de fracciones de petróleo crudo, combustibles fósiles y productos asociados.

**5 Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

Esta invención radica en el campo de los procesos químicos para el tratamiento de fracciones de petróleo crudo y de diversos tipos de productos derivados y obtenidos de estas fuentes. Esta invención radica en la eliminación de compuestos azufrados, compuestos nitrogenados de fracciones de aceite diesel.

**2. Descripción de los antecedentes de la invención**

Los combustibles fósiles son la fuente de energía más importante y más ampliamente utilizada en el mundo, ofreciendo gran eficacia, un rendimiento probado y precios relativamente bajos. Existen muchos tipos diferentes de combustibles fósiles, que abarcan desde fracciones del petróleo hasta el carbón, arenas alquitranosas, y petróleo de esquisto, con usos que abarcan desde usos de consumidor, tales como motores automotrices y calefacción doméstica hasta usos comerciales, tales como calderas, hornos, unidades de fundición y centrales eléctricas.

Los combustibles fósiles y otras fracciones de petróleo crudo y los productos derivados de fuentes naturales contienen una serie extensa de hidrocarburos que difieren ampliamente en su peso molecular, puntos de ebullición y fusión, reactividad y facilidad de procesamiento. Se han desarrollado muchos procesos industriales para mejorar estos materiales mediante la eliminación, dilución o conversión de los componentes más pesados o de aquellos que tienden a polimerizar o, de lo contrario, a solidificar, particularmente las olefinas, los aromáticos, y los compuestos con anillos fusionados, tales como los naftalenos, indanos e indenos, antracenos, y fenantracenos. Una manera común de efectuar la conversión de estos compuestos es la saturación por hidrogenación de dobles enlaces.

Para los combustibles fósiles en particular, la necesidad de eliminar los compuestos de azufre es una preocupación creciente. El azufre de los compuestos de azufre causa corrosión en las tuberías u oleoductos y en los equipos de bombeo y refinado, el envenenamiento de los catalizadores utilizados en el refinado y la combustión de los combustibles fósiles, y el fallo prematuro de los motores de combustión. El azufre envenena los convertidores catalíticos utilizados en los camiones y autobuses con motor diesel para controlar las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). El azufre también causa un aumento de las emisiones de partículas (hollín) de camiones y autobuses mediante la degradación de las trampas de partículas utilizadas en estos vehículos. La combustión del combustible azufrado produce dióxido de azufre que penetra en la atmósfera como lluvia ácida, infligiendo daños en la agricultura y la fauna, y poniendo en peligro la salud humana.

La Ley de Aire Limpio de 1964 y sus diversas enmiendas han impuesto unos niveles estándares de emisión de azufre que son difíciles y caros de cumplir. De acuerdo con la Ley, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha fijado un límite superior de 15 partes por millón en peso (ppmp) para el contenido de azufre en el combustible diesel, efectivo a mediados del 2006. Esto supone una reducción severa respecto al nivel estándar de 500 ppmp efectivo en el año 2000. Para la gasolina reformulada, el nivel estándar de 300 ppmp del año 2000 ha sido reducido a 30 ppmp, efectivo el 1 de enero del 2004. En la Unión Europea se han promulgado cambios similares, que harán cumplir un límite de 50 ppmp de azufre tanto para la gasolina como para el combustible diesel en el año 2005. El tratamiento de los combustibles para conseguir unas emisiones de azufre lo suficientemente bajas como para cumplir estos requisitos es difícil y caro, y el aumento que esto causa en los precios del combustible tendrá una influencia muy importante en la economía mundial.

El principal procedimiento de desulfuración del combustible fósil de la técnica anterior es la hidrodesulfuración, es decir, la reacción entre el combustible fósil y el gas hidrógeno a temperaturas y presiones elevadas en presencia de un catalizador. Esto causa la reducción del azufre orgánico a H<sub>2</sub>S gaseoso, que a continuación se oxida a azufre elemental mediante el proceso de Claus. Sin embargo, una cantidad considerable de H<sub>2</sub>S permanece sin reaccionar, con sus correspondientes peligros para la salud. Una limitación añadida de la hidrodesulfuración es que no es igualmente efectiva en la eliminación de todos los compuestos que contienen azufre. Los mercaptanos, tioéteres, y disulfuros, por ejemplo, se descomponen y se eliminan fácilmente mediante el proceso, mientras que los compuestos aromáticos del azufre, los compuestos cíclicos del azufre, y los compuestos multicíclicos condensados del azufre son menos sensibles al proceso. El tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, otros tiofenos de anillos condensados, y las versiones sustituidas de estos compuestos, que representan hasta el 40% del contenido total de azufre en los petróleos crudos de Oriente Medio y el 70% del contenido de azufre en el petróleo crudo del oeste de Texas, son particularmente resistentes a la hidrodesulfuración.

A la luz de las deficiencias asociadas con la hidrodesulfuración, han surgido nuevos procesos, siendo el más destacado la desulfuración oxidativa, que tiene por objeto efectuar la eliminación del azufre con mayor eficacia. Esencialmente, dicho proceso implica la oxidación de las especies de azufre que puedan estar presentes, generalmente a través de la utilización de un agente oxidante, tal como un hidroperóxido o un perácido, para así convertir los compuestos de azufre en sulfonas. Para facilitar dicha reacción oxidativa, pueden aplicarse ultrasonidos tal como se describe en la patente estadounidense número 6.402.939 concedida a Yen *et al.*, titulada OXIDATIVE DESULFURIZATION OF

FOSSIL FUELS WITH ULTRASOUND; y en la patente estadounidense número 6.500.219 concedida a Gunnerman, titulada CONTINUOUS PROCESS FOR OXIDATIVE DESULFURIZATION OF FOSSIL FUELS WITH ULTRASOUND AND PRODUCTS THEREOF; WO 2004/101100 y US 2003/0051988.

5 Ventajosamente, la desulfuración oxidativa puede llevarse a cabo bajo temperaturas y presiones moderadas, y además generalmente no requiere hidrógeno. Adicionalmente ventajoso es el hecho de que la desulfuración oxidativa requiere mucho menos, en términos de desembolso de capital, para implementarse. A este respecto, la desulfuración oxidativa puede utilizarse selectivamente para tratar sólo una única fracción de petróleo refinado, como el diesel, y puede integrarse fácilmente como un proceso de acabado en instalaciones de refinería existentes. Quizá lo más  
10 ventajoso es el hecho de que la desulfuración oxidativa puede eliminar considerablemente todas las especies de azufre presentes en una cantidad de petróleo crudo dada de manera que puedan obtenerse niveles de azufre ultra bajos, y en particular los niveles estándares más bajos que se exponen en diversos requisitos legislativos referentes a los niveles de contenido en azufre.

15 Sin embargo, a pesar de tales ventajas, la desulfuración oxidativa es actualmente ineficaz para ser utilizada en operaciones de refino a gran escala en la medida en que las técnicas de desulfuración oxidativa utilizadas actualmente sólo oxidan parcialmente las especies de azufre presentes a sulfóxidos, en vez de a sulfonas. A este respecto, las técnicas actuales de desulfuración oxidativa son demasiado ineficaces y no pueden alcanzar la suficiente oxidación necesaria para implementarse a gran escala. Además, en la medida en que la especie de azufre se oxida sólo parcialmente (es decir, a sulfóxido), la eliminación final de la especie de azufre, que se logra generalmente bien sea a través de extracción  
20 por disolvente o de absorción basada en la polaridad diferencial de las sulfonas que se supone están presentes en un proceso tal, fracasa en facilitar la eliminación de los componentes sulfóxidos basada en su menor grado de polaridad (es decir, comparado con las sulfonas). Por consiguiente, deben realizarse mejoras considerables a la desulfuración oxidativa antes de que esa tecnología pueda implementarse de forma práctica.

25 Además de los compuestos que contienen azufre, también se tiene por objeto eliminar los compuestos que contienen nitrógeno de los combustibles fósiles, ya que estos compuestos tienden a envenenar los componentes ácidos de los catalizadores de hidrocrqueo utilizados en la refinería. La eliminación de los compuestos que contienen nitrógeno se consigue mediante hidrodesnitrogenación, que es un tratamiento de hidrógeno que se lleva a cabo en presencia de  
30 catalizadores de sulfuro de metal. Tanto la hidrodessulfuración como la hidrodesnitrogenación requieren catalizadores caros, así como elevadas temperaturas (generalmente de entre 400°F y 850°F, que equivale a un intervalo de entre 204°C y 254°C) y presiones (generalmente de entre 3,4 atm y 238 atm (de entre 50 psi y 3.500 psi)). Estos procesos requieren una fuente de hidrógeno o una unidad de producción de hidrógeno *in situ*, que implica grandes desembolsos de capital y costes de explotación elevados. En ambos procesos, existe también un riesgo de escape de hidrógeno del reactor.  
35

En este contexto, existe en la técnica una necesidad considerable de sistemas y procedimientos que sean operativos para efectuar la eliminación del azufre de los combustibles fósiles refinados que sea considerablemente efectiva en eliminar prácticamente todas las especies de azufre presentes en el combustible fósil, que sea además extremadamente  
40 rentable y pueda integrarse fácilmente en los procesos de refinado de petróleo convencionales. Existe asimismo una necesidad en la técnica de un procedimiento tal que sea eficaz en la eliminación de los compuestos nitrogenados, que sea además rentable y considerablemente eficaz en la eliminación de prácticamente todas las especies de nitrógeno presentes en dicho combustible fósil. Además, existe una necesidad de un proceso tal que sea capaz de mejorar la calidad del combustible fósil refinado tratado de ese modo y que pueda utilizarse fácilmente en operaciones de refinería  
45 bien sea a gran escala o a pequeña escala.

### Breve resumen de la invención

50 Se ha descubierto recientemente que las fracciones de aceite diesel y muchos de los componentes que se derivan de estas fuentes pueden experimentar diversas conversiones beneficiosas y ser mejorados de diversas maneras mediante un proceso según la reivindicación 1. El proceso aplica calor, un agente oxidante, y energía sónica a estos materiales en un medio de reacción. Las fracciones de petróleo fósil crudo no se combinan con agua. No se requiere hidrógeno gas, pero puede utilizarse como parte de un proceso de hidrotreatmento convencional para facilitar la eliminación de los contaminantes, y en particular del azufre y del nitrógeno. De acuerdo con la invención, el tratamiento con energía  
55 sónica se lleva a cabo en presencia de un hidroperóxido. En algunas otras formas de realización se utiliza un catalizador de metal de transición.

Incluidas entre las conversiones obtenidas por la presente invención se encuentran la eliminación de los compuestos orgánicos de azufre, la eliminación de los compuestos orgánicos de nitrógeno, la saturación de dobles enlaces y anillos aromáticos, y la apertura de anillos en estructuras de anillos fusionados.  
60

También, la invención radica en procesos de ruptura de enlaces carbono-azufre y enlaces carbono-nitrógeno.

65 Además de lo anteriormente indicado, como resultado de los tratamientos según la invención, se incrementan las gravedades API de los combustibles fósiles y de las fracciones de petróleo crudo (es decir, disminuyen las densidades). Siguiendo estas líneas, las fracciones de aceite diesel tratadas mediante los procesos de la presente invención se separan fácilmente en múltiples capas mediante la aplicación de un procedimiento de centrifugación convencional mediante el cual puede generarse una capa ligera con un bajo contenido en azufre y separarse la misma de una capa más pesada

con alto contenido azufre. A este respecto, debido a que los procesos de la presente invención facilitan la oxidación del azufre, se hace que, entre otros compuestos, como por ejemplo compuestos de azufre oxidado, concretamente, las sulfonas, precipiten y por tanto permanezcan aisladas en una capa de petróleo crudo más pesada. De manera alternativa, en la medida en que dichos compuestos de azufre no sean oxidados y/o no se utilice un agente oxidante en el proceso de la presente invención, aún así puede hacerse que el azufre quede retenido dentro de la capa de petróleo crudo más pesada tras la aplicación de la fuerza centrífuga, particularmente cuando se hace que la misma genere una capa pesada de resina asfáltica.

Además, la invención incrementa el índice de cetano de fracciones de petróleo y de productos de craqueo cuyos puntos o intervalos de ebullición se encuentran en el rango o la gama del diesel. El término “rango o gama del diesel” se utiliza en la presente memoria en el sentido de la industria para referirse a la parte de petróleo crudo que se destila después de la nafta, y generalmente dentro del intervalo de temperatura de entre aproximadamente 200°C (392°F) y aproximadamente 370°C (698°F). Las fracciones y los productos de craqueo cuyos intervalos de ebullición están contenidos en este intervalo, así como aquellos que se solapan con este intervalo en una medida mayoritaria, están incluidos. Ejemplos de corrientes y fracciones de refinería dentro del rango o la gama del diesel son las fracciones de petróleo del ciclo de craqueo catalítico fluido (FCC), fracciones de destilado de coque, fracciones de diesel de destilación directa, y mezclas. La invención también proporciona otros cambios beneficiosos, tales como un descenso de los puntos de ebullición y una eliminación de los componentes que son perjudiciales para el rendimiento del combustible y de aquellos que afectan a los procesos de refinería y elevan el coste de producción del combustible. Así, por ejemplo, los petróleos del ciclo de FCC pueden tratarse de acuerdo con la invención para reducir marcadamente su contenido en aromáticos.

En virtud de las conversiones que se producen como resultado del proceso de esta invención, las corrientes de hidrocarburos experimentan cambios en sus propiedades de fluido frío, incluyendo sus puntos de escurrimiento, puntos de enturbiamiento y puntos de congelación. Son reducidos los compuestos de azufre, y los compuestos de nitrógeno, y el uso de un proceso según esta invención reduce significativamente la carga sobre procesos convencionales, tales como la hidrodesulfuración y la hidrodesnitrógenación, que pueden por tanto llevarse a acabo con mayor eficiencia y eficacia.

Estas y otras ventajas, características, aplicaciones y formas de realización de la invención se pondrán de manifiesto mediante la descripción que a continuación sigue.

### **Descripción detallada de la invención y Formas de realización específicas**

La expresión “combustible fósil líquido” en la presente memoria se utiliza para referirse a cualquier líquido carbonoso derivado del petróleo, carbón, o cualquier otro material que existe de forma natural, así como a combustibles procesados, tales como los gasóleos y los productos de las unidades de craqueo catalítico fluido, unidades de hidro-craqueo, unidades de craqueo térmico, y coques, y que se utiliza para generar energía para cualquier tipo de uso, incluyendo usos industriales, usos comerciales, usos gubernamentales, y usos de consumidor. Incluidos entre estos combustibles se encuentran los combustibles para vehículos automotrices, tales como la gasolina, combustible diesel, combustible para aviones, y combustible para vehículos espaciales, así como fueloils basados en residuos del petróleo incluyendo combustibles bunker y combustibles residuales. El fueloil n° 6, por ejemplo, que también se conoce como fueloil “Bunker C”, se utiliza en centrales eléctricas de fuel como combustible principal y se utiliza también como combustible de propulsión principal en embarcaciones de gran calado en la industria naviera. Los fueloils n° 4 y n° 5 se utilizan para calentar edificios grandes, tales como escuelas, edificios de apartamentos, y edificios de oficinas, y grandes motores estacionarios marinos. El fueloil más pesado es el residuo de vacío de la destilación fraccionada, comúnmente denominado “vacuum resid” o “residuo de vacío”, con un punto de ebullición de 565°C y superior, que es utilizado como asfalto y carga de coque. La presente invención es útil en el tratamiento de fracciones de aceite diesel con fines de reducir el contenido en azufre, el contenido en nitrógeno, y el contenido en aromáticos, y para la mejora general para mejorar el rendimiento y mejorar la utilidad. La invención implica el tratamiento de fracciones o productos en el rango o la gama del diesel que incluyen, pero no están limitadas a, combustible diesel de destilación directa, combustible diesel de surtidor o “feed-rack” (tal como está comercialmente disponible para los consumidores en las gasolineras), petróleo del ciclo ligero, y mezclas de diesel de destilación directa y petróleo del ciclo ligero en una proporción de entre 10:90 y 90:10 (diesel de destilación directa:petróleo del ciclo ligero).

La expresión “fracción de petróleo crudo” en la presente memoria se utiliza para referirse a cualquiera de los diversos productos de refinería producidos a partir del petróleo crudo, bien sea por destilación atmosférica o por destilación al vacío, incluyendo las fracciones que han sido tratadas por hidro-craqueo, craqueo catalítico, craqueo térmico o coqueo, y aquellas que han sido desulfuradas. Son ejemplos la nafta ligera de destilación directa, la nafta pesada de destilación directa, nafta ligera craqueada a vapor, nafta ligera craqueada térmicamente, nafta ligera craqueada catalíticamente, nafta pesada craqueada térmicamente, nafta reformada, nafta alquilada, keroseno, keroseno hidrotratado, gasolina y gasolina ligera de destilación directa, diesel de destilación directa, gasóleo atmosférico, gasóleo ligero de vacío, gasóleo pesado de vacío, residuo, residuo de vacío, gasolina ligera de coque, destilado de coque, petróleo del ciclo de FCC (craqueo catalítico fluido), y petróleo espeso o fracción pesada del petróleo denominada “slurry oil” de FCC.

La expresión “compuesto aromático con anillos fusionados” en la presente memoria se utiliza para referirse a los compuestos que contienen dos o más anillos fusionados, siendo por lo menos uno un anillo fenilo, con o sin

## ES 2 323 069 T3

sustituyentes, e incluyendo los compuestos en los que todos los anillos fusionados son anillos fenilo o hidrocarbilo, así como los compuestos en los que uno o más de los anillos fusionados son anillos heterocíclicos. Son ejemplos los naftalenos sustituidos y no sustituidos, los antracenos, los benzotiofenos, los dibenzotiofenos, los benzofuranos, las quinolinas, y los indoles.

5

El término “olefinas” en la presente memoria se utiliza para referirse a los hidrocarburos, principalmente a aquellos que contienen dos o más átomos de carbono y uno o más dobles enlaces.

10

Las fracciones de aceite diesel tratadas según esta invención presentan unas propiedades significativamente mejoradas en relación a los mismos materiales antes del tratamiento, convirtiendo estas mejoras en excepcionales los productos y mejorando su utilidad como combustibles. Concretamente, la presente invención es operativa para abrir los compuestos aromáticos con anillos fusionados mediante la conversión de estos en compuestos saturados. Un proceso tal es asimismo operativo para convertir olefinas en compuestos saturados de manera que por lo menos uno o más de los dobles enlaces presentes son reemplazados por enlaces simples.

15

20

Otra de estas propiedades mejoradas a través de la presente invención es la gravedad API. La expresión “gravedad API” en la presente memoria se utiliza tal como se utiliza entre los expertos en la materia del petróleo y de los combustibles derivados del petróleo. En general, la expresión representa una escala de medida adoptada por el Instituto Americano del Petróleo, aumentando los valores de la escala al descender los valores de la gravedad específica. Así, una gravedad API relativamente elevada significa una densidad relativamente baja. La escala de la gravedad API se extiende desde -20,0 (equivalente a una gravedad específica de 1,2691) hasta 100,0 (equivalente a una gravedad específica de 0,6112).

25

El proceso de la presente invención para las fracciones de aceite diesel preferentemente se lleva a cabo de tal manera que los materiales de partida son convertidos a productos con gravedades API en el intervalo de entre 37,5 y 45. Los petróleos del ciclo de FCC son preferentemente convertidos a productos con gravedades API en el rango de entre 30 y 50.

30

35

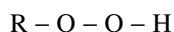
40

Tal como se ha indicado anteriormente, los combustibles fósiles que entran en ebullición dentro del rango o la gama del diesel que se tratan según esta invención experimentan una mejora de su índice de cetano (también denominado en la técnica el “número cetano”) al tratarse según esta invención. Los combustibles de aceite diesel para los que la invención es de particular interés a este respecto son aquellos que tienen un índice de cetano superior a 40, preferentemente dentro del intervalo de entre 45 y 75, y lo más preferentemente dentro del intervalo de entre 50 y 65. La mejora en el índice de cetano también puede expresarse en términos de un incremento por encima del índice del material antes del tratamiento mediante el proceso descrito en la presente memoria. En algunas formas de realización preferentes, el incremento es de una cantidad de entre 1 unidad de índice de cetano y 40 unidades de índice de cetano, y más preferentemente de una cantidad de entre 4 unidades y 20 unidades. Como una forma de expresión todavía adicional, la invención incrementa el índice de cetano preferentemente desde por debajo de 47 hasta aproximadamente 50. Esta invención puede utilizarse para producir combustibles de aceite diesel con un índice de cetano superior a 50,0, o preferentemente superior a 60,0. En términos de intervalos, la invención es capaz de producir combustibles diesel con un índice de cetano de entre aproximadamente 50,0 y aproximadamente 80,0, y preferentemente de entre aproximadamente 60,0 y aproximadamente 70,0. El índice o número de cetano tiene el mismo significado en esta especificación y en las reivindicaciones adjuntas que el que tiene entre los expertos en la materia de los combustibles para vehículos automotrices.

45

La invención implica la mezcla de hidroperóxido en la mezcla de reacción. En la presente memoria, el término “hidroperóxido” se utiliza para indicar un compuesto de la siguiente estructura molecular:

50



55

En la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico o inorgánico. Ejemplos de hidroperóxidos en los que R es un grupo orgánico son los hidroperóxidos solubles en agua, como metil hidroperóxido, etil hidroperóxido, isopropil hidroperóxido, *n*-butil hidroperóxido, *sec*-butil hidroperóxido, *tert*-butil hidroperóxido, 2-metoxi-2-propil hidroperóxido, *tert*-amil hidroperóxido, y ciclohexil hidroperóxido. Ejemplos de hidroperóxidos en los que R es un grupo inorgánico son ácido peroxonitroso, ácido peroxofosfórico, y ácido peroxosulfúrico. Son hidroperóxidos preferentes peróxido de hidrógeno (en el que R es un átomo de hidrógeno) y peróxidos alquil terciarios, en particular el peróxido *tert*-butil.

60

65

La cantidad de hidroperóxido relativo a la fase orgánica puede variar, y aunque el rendimiento y la tasa de conversión pueden variar algo con la proporción de hidroperóxido, la proporción real no es crítica a la invención, y cualquier cantidad en exceso será eliminada mediante la aplicación de energía sónica. Por ejemplo, cuando la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se calcula como un componente de la fase orgánica, por lo general se obtendrán resultados favorables en la mayoría de los sistemas con presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el intervalo de entre aproximadamente 0,0003% y aproximadamente 70% por volumen (como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), y preferentemente de entre aproximadamente 1,0% y aproximadamente 20% de la fase orgánica. Para hidroperóxidos distintos a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, las concentraciones preferentes serán aquellas de cantidades equivalentes.

## ES 2 323 069 T3

En determinadas formas de realización de esta invención, se incluye un agente tensioactivo u otro estabilizador de emulsiones para estabilizar la emulsión. Algunas fracciones de petróleo contienen agentes tensioactivos como componentes naturales de las fracciones, y estos agentes pueden servir por sí mismos para estabilizar la emulsión. En otros casos, pueden agregarse agentes tensioactivos sintéticos o no naturales. Puede utilizarse cualquiera de entre la amplia variedad de materiales conocidos que son efectivos como estabilizadores de emulsiones. Hay disponibles listas de estos materiales en el volumen nº1 1 de McCutcheon: "Emulsifiers & Detergents" - 1999 North American Edition, McCutcheon's Division, MC Publishing Co., Glen Rock, New Jersey, EEUU, y en otros documentos publicados. Pueden utilizarse tensioactivos catiónicos, aniónicos y no aniónicos. Son especies catiónicas preferentes las sales de amonio cuaternario, las sales de fosfonio cuaternario y los éteres corona. Son ejemplos de sales de amonio cuaternario bromuro de tetrabutilamonio, hidrogenosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de tributilmetilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltricaprililamonio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de tetraoctilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio, e hidróxido de trimetiloctadecilamonio. Los haluros de amonio cuaternario son útiles en muchos sistemas, y los más preferidos son el bromuro de dodeciltrimetilamonio y el bromuro de tetraoctilamonio.

Una clase de agentes tensioactivos que llevarán a cabo esto son los hidrocarburos alifáticos  $C_{15}$ - $C_{20}$  líquidos y mezclas de tales hidrocarburos, preferentemente los que tienen una gravedad específica de por lo menos aproximadamente 0,82, y lo más preferentemente de por lo menos aproximadamente 0,85. Ejemplos de mezclas de hidrocarburos que coinciden con esta descripción y son particularmente prácticos y están fácilmente disponibles son los aceites minerales, preferentemente el aceite mineral pesado o muy pesado. Las expresiones "aceite mineral" o "aceite mineral pesado" y "aceite mineral muy pesado" son bien conocidas en la técnica y se utilizan en la presente memoria de la misma manera que se utilizan habitualmente en la técnica. Tales aceites se encuentran fácilmente disponibles en suministradores de productos químicos comerciales de todo el mundo.

Cuando se utiliza un agente emulsionante agregado en la práctica de esta invención, la cantidad adecuada de agente a utilizar es cualquier cantidad que se vaya a comportar como se ha descrito anteriormente. Por lo demás la cantidad no es crítica y puede variar dependiendo de la elección del agente, y en el caso de aceite mineral, de la calidad del aceite mineral. La adecuada selección será una cuestión de elección y ajuste rutinario del ingeniero experto. En el caso del aceite mineral, por lo general los mejores resultados y los más eficaces se obtendrán utilizando una relación de volumen de aceite mineral con respecto a la fase orgánica 1 de entre aproximadamente 0,00003 y aproximadamente 0,003.

En determinadas formas de realización de la invención, puede incluirse en el sistema de reacción un catalizador metálico para regular la actividad del radical hidroxilo producido por el hidroperóxido. Ejemplos de tales catalizadores son los catalizadores de metal de transición, y preferentemente metales que cuentan con unos números atómicos de 21 a 29, 39 a 47 y, 57 a 79. Metales de este grupo particularmente preferentes son níquel, azufre, tungsteno (y tungstatos), cobalto, molibdeno, y combinaciones de los mismos. En algunos sistemas del alcance de esta invención, los catalizadores tipo Fenton (sales ferrosas) y los catalizadores de ión metálico en general como los iones de hierro (II), hierro (III), cobre (I), cobre (II), cromo (III), cromo (VI), molibdeno, tungsteno, cobalto y vanadio resultan útiles. De entre estos, resultan preferentes los catalizadores de hierro (II), hierro (III), cobre (II) y tungsteno. Para sistemas que contienen diesel, resultan preferentes el tungsteno y los tungstatos. Los tungstatos incluyen el ácido túngstico, los ácidos túngsticos sustituidos como por ejemplo el ácido fosfotúngstico, y tungstatos metálicos. En algunas formas de realización de la invención, el níquel, la plata o el tungsteno o combinaciones de estos tres metales son particularmente útiles. Cuando el catalizador metálico se encuentre presente se utilizará en una cantidad catalíticamente efectiva, lo que significa cualquier cantidad que mejore el progreso de la reacción (es decir, aumente la velocidad de reacción) hacia el objetivo deseado, particularmente la oxidación de los sulfuros a sulfonas. El catalizador puede estar presente como partículas metálicas, pellets, escamas, viruta u otras formas similares, retenidas en la cámara de suministro de energía sónica mediante barreras físicas como filtros u otros medios de contención mientras se permite el paso del medio de reacción.

De entre los catalizadores anteriormente indicados, entre los más preferentes se incluye el ácido fosfotúngstico o puede utilizarse una mezcla de tungstato sódico y ácido fenilfosfónico en base a precios más baratos y a una fácil disponibilidad a granel. Sin embargo, debe entenderse que, dicho uso de tales catalizadores es opcional y requiere de una persona experta en la materia para poner en práctica la presente invención.

La temperatura de la fase orgánica puede variar mucho. La fracción de aceite diesel se precalienta a una temperatura de entre 70°C y 100°C.

La energía sónica utilizada de acuerdo con esta invención consiste en ondas similares a las ondas sonoras, cuya frecuencia se encuentra preferentemente en el intervalo de entre 2 kHz y 100 kHz, y preferentemente en el intervalo de entre 10 kHz y 19 kHz. En una forma de realización más preferente, la energía sónica utilizada posee una frecuencia en el intervalo de entre aproximadamente 17 kHz y aproximadamente 19 kHz.

Como podrán entender los expertos en la materia, tales ondas sónicas pueden generarse a partir de fuentes de energía mecánica, eléctrica, electromagnética u otras fuentes de energía conocidas. A este respecto, los diversos procedimientos de producción y aplicación de energía sónica, y los suministradores comerciales de equipos de producción de energía sónica, son bien conocidos entre los expertos en la materia. Entre los ejemplos de tales sistemas que pueden ser utilizados en la práctica de la presente invención para proporcionar el grado necesario de energía sónica descrito

## ES 2 323 069 T3

en la presente memoria se incluyen los sistemas ultrasónicos producidos por Hielscher Systems of Teltow, Alemania y distribuidos a nivel nacional por Hielscher U.S.A., Inc. of Ringwood, New Jersey.

La intensidad de la energía sónica aplicada poseerá preferentemente una magnitud suficiente para facilitar la oxidación de por lo menos una parte de las especies azufradas y nitrogenadas presentes en el combustible fósil sometido a tratamiento, así como abrir los compuestos con anillos fusionados y saturar los compuestos de olefinas que puedan estar presentes. En la actualidad, se cree que la energía sónica aplicada debería tener una amplitud de desplazamiento en el intervalo de entre 10 micrómetros y 300 micrómetros, y puede ajustarse en función de si los procesos de la presente invención son llevados a cabo a temperaturas y/o presiones elevadas. En la medida que los procesos de la presente invención sean ejecutados a temperatura ambiente y a presión atmosférica, puede ser adecuada una amplitud de desplazamiento de entre 30 micrómetros y 120 micrómetros, siendo preferente un intervalo de entre aproximadamente 36 micrómetros y aproximadamente 60 micrómetros. El intervalo de potencia preferente que debería suministrarse por unidad de volumen (es decir, densidad de potencia) debería encontrarse preferentemente en el intervalo de entre aproximadamente 0,01 watt por centímetro cúbico y aproximadamente 100,00 watt por centímetro cúbico de líquido tratado, y preferentemente de entre aproximadamente 1 watt por centímetro cúbico y aproximadamente 20 watt por centímetro cúbico de líquido tratado. Sin embargo, debe entenderse que podrían conseguirse mayores densidades de potencia, suponiendo la capacidad de los equipos existentes para producir una salida de potencia de hasta 16 kilovatios, y que dicha mayor salida de potencia pueda ser utilizada para facilitar las reacciones de la presente invención.

El tiempo de exposición del medio de reacción a la energía sónica no es crítico para la práctica o el éxito de la invención, y el tiempo de exposición óptimo variará según el tipo de combustible sometido a tratamiento. Sin embargo una ventaja de la invención es que pueden obtenerse resultados eficaces y útiles con un tiempo de exposición relativamente corto. Un intervalo preferente de tiempos de exposición es de entre aproximadamente 1 segundo y aproximadamente 30 minutos, y un intervalo más preferente es de entre aproximadamente 1 segundo y aproximadamente 1 minuto, obteniéndose excelentes resultados con tiempos de exposición de aproximadamente 5 segundos y posiblemente inferiores.

En la medida de lo deseado, también pueden obtenerse mejoras en la eficiencia y en la eficacia del proceso mediante tratamientos secundarios o de reciclado con energía sónica. La reexposición a la energía sónica puede repetirse en múltiples ocasiones incluso para obtener mejores resultados, y pueden obtenerse fácilmente en un proceso continuo mediante una corriente de reciclaje o mediante el uso de un tratamiento de energía sónica de segunda fase, y posiblemente un tratamiento de energía sónica de tercera fase.

De manera alternativa, en la medida que se produzca cualquier subproducto deseado en la fase orgánica que consiste en especies azufradas y nitrogenadas oxidadas, como los sulfuros y las sulfonas, el mismo puede tratarse de acuerdo con los procesos de hidrodesulfuración convencionales. A este respecto, los procesos oxidativos de la presente invención pueden incorporarse en aquellos procesos descritos en la solicitud de patente estadounidense en trámite con número de serie 10/411.796, presentada el 11 de abril de 2003, titulada SULFONE REMOVAL PROCESS, y la solicitud de patente estadounidense con número de serie 10/429.369, presentada el 5 de mayo de 2003, titulada PROCESS FOR GENERATING AND REMOVING SULFOXIDES FROM FOSSIL FUEL.

Para completar la eliminación de los compuestos azufrados, los procesos de la presente invención incluyen el uso de la aplicación de la centrifugación, lo que ventajosamente hace que las fracciones de aceite diesel tratados de acuerdo con la presente invención queden ordenadas o estratificadas en capas de diferente densidad. Concretamente, tras los procesos anteriormente indicados mediante los cuales las fracciones de aceite diesel susceptibles de contener azufre son sometidas a la aplicación de ultrasonidos y de un agente oxidante, las fracciones de aceite diesel resultante pueden a continuación someterse a una etapa de centrifugación que producirá una capa ligera (es decir, de baja densidad) con un bajo contenido en azufre y una capa pesada (es decir, más densa) con una mayor concentración de azufre. A este respecto, en la medida que cualquiera de los compuestos azufrados presentes en las fracciones de aceite diesel sea oxidado para convertirse en sulfonas, dichas sulfonas se precipitarán en la capa pesada. De manera alternativa, en la medida que no se utilice un agente oxidante y/o no se oxide el azufre, se cree que sin embargo el azufre seguirá precipitándose en la capa más densa, más pesada. A este respecto, se considera que la aplicación de una fuerza centrífuga es operativa no sólo para facilitar la estratificación de dichas capas, sino que posiblemente también sea operativa para romper químicamente cualquier resina presente para de esa manera permitir que se produzca dicha separación. Aunque no de acuerdo con la presente invención, en la Tabla 1 que se presenta a continuación se muestran los resultados de dicha fracción de petróleo crudo, y en particular diversos componentes de la misma tratados por centrifugación, habiendo sido anteriormente sometidos a ultrasonidos a una frecuencia de aproximadamente 19 kHz durante aproximadamente ocho minutos a 15,5°C (60°F) en presencia de peróxido de hidrógeno al 2,5%. Tras la aplicación de dicho proceso oxidativo y la aplicación de centrifugación, se generó una capa ligera que fue extraída y comparada con la composición precentrifugada.

TABLA 1

	ANTES	DESPUÉS (en capa más ligera)
Azufre	2,5	,7
Parafinas	52	62
Aromáticos	30	25
Asfaltenos	9	5
Visc cs@100f	52	2

Las reacciones resultantes de los procesos de la presente invención pueden generar calor, y con determinados materiales de partida, puede resultar preferente eliminar parte del calor generado para mantener el control sobre la reacción. La refrigeración puede llevarse a cabo fácilmente mediante medios convencionales, como por ejemplo el uso de una camisa refrigerante de líquidos o un refrigerante que circula a través de un serpentín de refrigeración en el interior de la cámara en la que se aplica la energía sónica. El agua a presión atmosférica es un refrigerante efectivo para estos fines. Los procedimientos o dispositivos refrigerantes adecuados se pondrán fácilmente de manifiesto para los expertos en la materia. La refrigeración generalmente no es necesaria con el combustible diesel.

Las condiciones de funcionamiento en general para la práctica de esta invención varían ampliamente, dependiendo del material orgánico sometido a tratamiento y del modo de tratamiento. El pH de la emulsión, por ejemplo, puede ser de entre 1 y 10, aunque actualmente se cree que los mejores resultados se obtienen dentro de un intervalo de pH de entre 2 y 7. La presión de la emulsión al estar ésta sometida a energía sónica puede asimismo variar, pudiendo encontrarse en un intervalo de entre presión subatmosférica (5 psia ó 0,34 atmósferas) y 3.000 psia (214 atmósferas), aunque resulta preferente que sea inferior a aproximadamente 400 psia (27 atmósferas), y más preferentemente inferior a aproximadamente 50 psia (3,4 atmósferas), y lo más preferentemente que se encuentre en un intervalo de entre aproximadamente la presión atmosférica y aproximadamente 50 psia.

Las condiciones de funcionamiento descritas en los anteriores párrafos hacen referencia a la aplicación de energía sónica, en presencia de hidroperóxido en la mezcla de reacción. Uno de los excepcionales y sorprendentes descubrimientos de esta invención es que cuando se utiliza energía sónica en el proceso anteriormente indicado, los niveles de los compuestos azufrados y nitrogenados se reducen considerablemente. Además, el proceso tal como es descrito en la presente memoria puede realizarse bien sea de un modo discontinuo o en una operación de flujo continuo.

Las modificaciones y mejoras adicionales de la presente invención también podrán ponerse de manifiesto para aquellas personas capacitadas en la técnica. Así, la combinación particular de partes y etapas descritas e ilustradas en la presente memoria tiene por objeto representar sólo a algunas formas de realización de la presente invención, y no tiene por objeto limitar dispositivos y procedimientos alternativos dentro del alcance de la invención.

#### Referencias citadas en la descripción

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es solamente para conveniencia del lector. La misma no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha tenido mucho cuidado durante la recopilación de las referencias, no deben excluirse errores u omisiones y a este respecto la OEP se exime de toda responsabilidad.*

#### Documentos de patente citados en la descripción

- US 6402939 B, Yen
- US 20030051988 A
- US 6500219 B, Gunnerman
- US 10411796 B
- WO 2004101100 A
- US 10429369 B

#### Literatura (no patentes) citada en la descripción

- McCutcheon's Volume 1: Emulsifiers & Detergents. *MC Publishing Co, 1999*

## ES 2 323 069 T3

### REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para el tratamiento de una fracción de aceite diesel para reducir los niveles de compuestos que contienen azufre y compuestos que contienen nitrógeno, dicho proceso comprendiendo de las siguientes etapas:

(a) Suministrar dicha fracción de aceite diesel sin combinar con agua y precalentar dicha fracción a una temperatura de entre 70°C y 100°C.

10 (b) Mezclar un hidroperóxido con dicha fracción de aceite diesel para formar una primera mezcla y calentar dicha mezcla, dicha mezcla calentándose lo suficiente para oxidar la mayor parte de dichos compuestos que contienen azufre y una mayoría de dichos compuestos que contienen nitrógeno presentes en dicha fracción de aceite diesel; y exponer dicha mezcla a energía sónica,

15 (c) Separar dichos compuestos oxidados que contienen azufre producidos en la etapa (b) y separar dichos compuestos oxidados que contienen nitrógeno producidos en la etapa (b) de dicha fracción de aceite diesel, en el que

Dichos compuestos que contienen azufre oxidado son separados mediante centrifugación.

20 2. Un proceso según la reivindicación 1, que adicionalmente consta del tratamiento de dichos compuestos oxidados que contienen azufre y dichos compuestos oxidados que contienen nitrógeno según un proceso convencional de hidrodesulfuración.

25 3. Un proceso según la reivindicación 1 en el que la energía sónica tiene una frecuencia que se encuentra en el intervalo de entre 2 kHz y 100 kHz, y tiene un desplazamiento de amplitud que se encuentra en el intervalo de entre 10  $\mu\text{m}$  y 300  $\mu\text{m}$ .

30 4. Un proceso según la reivindicación 1 en el que dicha fracción de aceite diesel es un elemento seleccionado del grupo que consiste en diesel procedente de la destilación directa y mezclas de diesel procedente de la destilación directa y petróleo del ciclo ligero de FCC.

5. Un proceso según la reivindicación 1 en el que en la etapa (a) dicha fracción de petróleo crudo es expuesta a dicha energía sónica durante un tiempo de entre 1 segundo y 1 minuto.

35 6. Un proceso según la reivindicación 1 que consta adicionalmente del contacto de dicha mezcla con un catalizador de metal de transición durante la etapa (a); preferentemente ese dicho catalizador de metal de transición es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metales con unos números atómicos de 21 a 29, 39 a 47, 57 a 79; más preferentemente dicho catalizador de metal de transición es un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en níquel, plata, tungsteno, cobalto, molibdeno, y combinaciones de los mismos; lo más preferentemente dicho catalizador de metal de transición es un elemento de entre el grupo que consiste en níquel, plata, tungsteno, y combinaciones de los mismos.

45 7. Proceso según la reivindicación 1 en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una presión inferior a 27,2 atm (400 psia), preferentemente a una presión inferior a 3,4 atm (50 psia), más preferentemente a una presión que se encuentra en el intervalo de entre la presión atmosférica y 3,4 atm (50 psia).

8. Proceso según la reivindicación 1 en el que la energía sónica tiene una frecuencia de entre 10 kHz y 19 kHz, y preferentemente de entre 17 kHz y 19 kHz.

50 9. Proceso según la reivindicación 1 en el que el desplazamiento de amplitud es de entre 30  $\mu\text{m}$  y 120  $\mu\text{m}$ , preferentemente de entre 36  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ .

55 10. Proceso según la reivindicación 1 en el que la energía sónica se aplica a una densidad de potencia de entre 0,01 watt/cm<sup>3</sup> y 100,00 watt/cm<sup>3</sup>, preferentemente dicha energía sónica se aplica a una densidad de potencia de entre 1 watt/cm<sup>3</sup> y 20,00 watt/cm<sup>3</sup>.

60

65